

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-140668

(43)公開日 平成7年(1995)6月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/11	5 0 1		
	7/029			
	7/033			
	7/039	5 0 1		
H 0 1 L	21/02	Z		

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-177575

(22)出願日 平成5年(1993)6月25日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 田中 啓順

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 中村 二朗

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オーバーコート材料

(57)【要約】

【目的】 表面難溶化層及びタイムディレーの問題を解決する、従来技術を上回るオーバーコート材料を提供する。

【構成】 化学增幅型レジスト材料に適用されるオーバーコート材料において、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、あるいはそれらの共重合体をベース樹脂(A)とし、ラジカル捕捉剤(B)、及び式(化1) : (R)。AM(式中Rは同一又は異なり(置換)芳香族基、Aはスルホニウム又はヨードニウム、Mはp-トルエンスルホネート又はトリフルオロメタンスルホネート、nは2又は3)で表されるオニウム塩(C)、あるいは(C)の代りに有機酸(D)の3成分を含むオーバーコート材料。更に界面活性剤(E)及び/又はポリビニルアルコール若しくはエチレングリコール(F)を含んでもよい。

【効果】 特に電子線、X線や遠紫外線による微細加工に有用である。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学増幅型レジスト材料に適用されるオーバーコート材料において、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、あるいはそれらの共重合体をベース樹脂(A)とし、ラジカル捕捉剤(B)、及び下記一般式(化1)：

【化1】 (R)_nAM

(式中Rは同じでも異なってもよく芳香族基あるいは置換芳香族基を示し、Aはスルホニウムあるいはヨードニウムを示す。Mはp-トルエンスルホネート基あるいはトリフルオロメタンスルホネート基を示す。nは2あるいは3を示す)で表されるオニウム塩(C)の3成分を含むことを特徴とするオーバーコート材料。

【請求項2】 化学増幅型レジスト材料に適用されるオーバーコート材料において、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、あるいはそれらの共重合体をベース樹脂(A)とし、ラジカル捕捉剤(B)、及び有機酸(D)の3成分を含むことを特徴とするオーバーコート材料。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のオーバーコート材料において、界面活性剤(E)を添加したことを特徴とするオーバーコート材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のオーバーコート材料において、ポリビニルアルコールあるいはエチレングリコール(F)を添加したことを特徴とするオーバーコート材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、遠紫外線、電子線やX線等の高エネルギー線に対して高い感度を有する化学増幅型レジスト材料に適用されるオーバーコート材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、バターンルールの微細化が求められている。しかし現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近付きつつある。g線(436nm)若しくはi線(365nm)を光源とする光露光では、およそ0.5μmのバターンルールが限界とされており、これを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当までである。LSIの試作は既にこの段階にまできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.3～0.4μmの加工も可能であり、光吸収の小さいレジストを用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有するバターンの形成が可能である。また、一括にバターンを転写することができるため、電子線リソグラフィよりもスループットの点で有利である。近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザを利用することが可能にな

50

【発明が解決しようとする課題】 以上説明したように、

り、量産技術として用いられるために、光吸収の小さい、そして感度の高いレジスト材料が要望されるに至った。

【0003】 近年開発された、酸を触媒として化学増幅(chemical amplification)を行うレジスト材料(例えば、リュー(Liu)ら、ジャーナルオブパキュームサイエンスアンドテクノロジー(J. Vac. Sci. Technol.)、第B6巻、第379頁(1988))は、従来の高感度レジストと同等以上の感度を有し、しかも解像性が高く、ドライエッチング耐性も高い、優れた特徴を有する。そのため、遠紫外線リソグラフィには特に有望なレジスト材料である。しかしながら、従来の化学増幅型ポジ型レジストは、遠紫外線、電子線やX線でバタン形成を行うと、バタンがオーバーハング形状になりやすいという欠点を有していた。これは、レジスト表面の溶解性が低下するためと考えられている(参考; K.G. チオン(K. G. Chiong)ら、ジャーナルオブパキュームサイエンスアンドテクノロジー、第B7巻、(6)、第1771頁(1989)、S. A. マクドナルド(S. A. Macdonald)ら、プロシーディングオブエスピーアイー(Proc. SPIE)、第1466巻、第2～12頁(1991))。バタンがオーバーハング形状になるのは、表面で難溶化層が形成されやすいためである。その大きな原因の1つには空気中の塩基性化合物がレジスト表面から拡散し、レジスト膜厚方向に塩基性化合物の分布が形成されることが挙げられる。塩基性化合物が存在すると露光により発生した酸を失活させるため、表面で、溶解阻害剤の分解がより起こり難くなる。このため結果的には、表面に難溶化層が形成されるのである。オーバーハング形状は、バタンの寸法制御をむずかしくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しては、寸法制御を損ねる結果になる。また、オーバーハング形状によって、バタン下部が細まるのでバタンが倒壊しやすくなってしまう。また、化学増幅型レジストには露光から、PEBまでの放置時間が長くなると、レジスト特性が変化する問題があり、実用に供される場合の大きなネックとなっている。この問題はタイムディラーと呼ばれている。タイムディラーの問題の原因は空気中の塩基性化合物が大きく関与していると考えられる。露光により発生したレジスト表面の酸は空気中の塩基性化合物と反応して失活する。PEBまでの放置時間が長ければそれだけ失活する酸の量が増加するため、より感度が低下することになる。これがタイムディラーの問題である。以上の問題を解決するため、化学増幅型レジストにオーバーコート材料を塗布することが検討されている。しかし塗布性、感度低下、インタミキシングなどの問題があり、いまだ満足できるオーバーコート材料は得られていないのが現状である。

【0004】

化学増幅型ポジ型レジストは、従来数多く発表されているが、表面難溶化層の形成の大きな問題点を含んでおり、いまだ実用に供することがむずかしいのが現状である。本発明の目的は、表面難溶化層及びタイムディレーの問題を解決する、従来技術を上回るオーバーコート材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明はオーバーコート材料に関する発明であって、化学増幅型レジスト材料に適用されるオーバーコート材料において、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、あるいはそれらの共重合体をベース樹脂(A)とし、ラジカル捕捉剤(B)、及び下記一般式(化1)：

【0006】

【化1】 (R)_n AM

【0007】(式中Rは同じでも異なってもよく芳香族基あるいは置換芳香族基を示し、Aはスルホニウムあるいはヨードニウムを示す。Mはp-トルエンスルホネート基あるいはトリフルオロメタンスルホネート基を示す。nは2あるいは3を示す)で表されるオニウム塩(C)の3成分、あるいは(C)の代りに有機酸(D)との3成分を含むことを特徴とする。更に、これらオーバーコート材料は、界面活性剤(E)及び/又はポリビニルアルコール若しくはエチレングリコール(F)を含んでいてもよい。

【0008】化学増幅型ポジ型レジストの上に本発明のオーバーコート材料を塗布することによりバタンがオーバーハング形状になりやすいうこととタイムディレーの2つ問題が一挙に解決できることを発見し、鋭意研究の末、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明によれば、オーバーコート膜が空気中の塩基性化合物がレジスト膜中に拡散するのを防ぐバリヤとしての役目を果たす。このため、レジスト表面に難溶化層が形成されることがなくなる。

【0010】オーバーコート材料に使用されるベース樹脂(A)としてはレジスト材料とインターミキシングを起こさない必要があり、水溶性のものが使用される。そ*

ポリヒドロキシステレンの水酸基の一部がt-ブトキシ

カルボニル化された樹脂

80.6重量部

2,2-ビス〔p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)

フェニル〕プロパン

14重量部

ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフル

オロメタンスルホネート

5重量部

ジグライム(溶媒)

400重量部

からなるレジスト溶液をシリコン基板に3000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上にて100°Cで1分間ブリペークした。膜厚は0.9μmであった。上記化

ポリアクリル酸

9重量部

ビロガロール(ラジカル捕捉剤)

0.2重量部

ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフル

*の他、要求される特性として塗布性があり、具体的にはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸あるいはそれらの共重合体が使用できる。ポリアクリル酸及びポリメタクリル酸は感度低下を起こしにくいが、化学増幅型レジストに使用されている酸発生剤あるいは有機酸を加えることにより、感度低下を完全に抑えることができる。しかしながら、ビニル系のベース樹脂と比較して、ポリアクリル酸とポリメタクリル酸系のベース樹脂は高エネルギー線照射により発生するラジカルで架橋を生じ易い問題がある。

【0011】この問題は、ラジカル捕捉剤(B)を添加することにより解決できる。ラジカル捕捉剤は、ベース樹脂との相溶性があること、及びアルカリ現象が可能であること等の要求より水溶性である必要がある。具体的には、ポリアミン化合物あるいはビロガロールなど多官能フェノール化合物が有効である。添加量は、ベース樹脂に対して1~40重量%の範囲が好適である。1重量%未満ではオーバーコート材料のネガ化反応を防止できず、他方40重量%を超えると成膜性が極度に低下するからである。

【0012】化学増幅型レジストに対するぬれ性が悪く、均一に塗布できない場合があるが、そのときには界面活性剤を添加すると良い。添加量は水溶液に対して1重量%以下で十分である。

【0013】また、塗布時にストリエーションが発生する場合もある。そのときには、ポリビニルアルコール、エチレングリコールなど水溶性高沸点溶媒を添加すると良い。添加量は水溶液に対して1~50重量%の範囲が好適である。1重量%未満ではストリエーションを完全に防止することは困難であり、他方50重量%を超えると、レジストとのインターミキシングを生じてしまうからである。

【0014】

【実施例】本発明を以下の実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0015】実施例1

学増幅型レジストの上に下記組成のオーバーコート材料を3000rpmで塗布した。膜厚は0.07μmであった。

5
オロメタンスルホネート
純 水

100°Cで1分間ブリベークしたのち、加速電圧30kVの電子線で描画したのち、75°Cで2分間PEBを行った。続いて2.4%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の水溶液で2分間現像を行い、水で30秒間リーンした。ボジ型の特性を示し、D₀感度は4μC/cm²であった。電子線に代えて、遠紫外線であるKrFエキシマレーザ光(波長248nm)で評価した場合のD₀感度は20mJ/cm²であった。PEBを85°Cで2分間行った場合は、電子線感度は3.5μC/cm²であった。オーバーコートによる感度低下は認められなかった。KrFエキシマレーザ露光では、0.3μmライン&スペースパターンやホールパターンが解像し、垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。オーバーコートがない場合、PEB前3*

10

6
0.08重量部
90.72重量部

* 0分間大気中に放置すると表面難溶化層が形成され、0.5μmの寸法でさえバタン形成が困難となった。このことから、オーバーコート材料の存在により、タイムディレーが大幅に改善されることが判る。

【0016】実施例2~9

実施例1のラジカル捕捉剤ピロガロールに代えて、下記表1に示すラジカル捕捉剤を用いて実施例1と同様の方法でオーバーコート材料の評価を行った。表1にKrFエキシマレーザ露光による感度を示す。いずれの材料もKrFエキシマレーザ露光では、0.3μmライン&スペースパターンやホールパターンが解像し、垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0017】

【表1】

1

実施例	ラジカル捕捉剤	感度 mJ/cm ²
1	ピロガロール	20
2	ヒドロキシドロキノン	25
3	フロログルシノール	25
4	レゾルシノール	20
5	カテコール	25
6	ヒドロキノン	25
7	o-ジアミノベンゼン	35
8	m-ジアミノベンゼン	35
9	p-ジアミノベンゼン	35

【0018】実施例10~21

実施例1においてオニウム塩ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートに代えて、下記表2に示すオニウム塩を用いて実施例1と同様の方法でオーバーコート材料を評価した。表2にKrFエキシマレーザ露光による感度を示す。いずれの材料もKrFエキシマレーザ露光では、0.3μmライン

&スペースパターンやホールパターンが解像し、垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0019】

【表2】

表 2

実施例	オニウム塩	感度 mJ/cm ²
10	ジフェニル(p-メトキシフェニル) S ⁺⁺ O ₃ S CF ₃	25
11	フェニル(p-フルオロフェニル) I ⁺⁺ O ₃ SC F ₃	25
12	フェニル(p-メトキシフェニル) I ⁺⁺ O ₃ SC F ₃	25
13	ジフェニル(p-フルオロフェニル) S ⁺⁺ O ₃ S CF ₃	25
14	ジフェニル(p-ヒドロキシフェニル) S ⁺⁺ O ₃ SCF ₃	25
15	ジフェニル(p-ブロキシフェニル) S ⁺⁺ O ₃ S CF ₃	25
16	ジフェニル(p-チオフェノキシフェニル) S ⁺⁺ Ts	30
17	フェニル(p-フルオロフェニル) I ⁺⁺ Ts	30
18	フェニル(p-メトキシフェニル) I ⁺⁺ Ts	25
19	ジフェニル(p-フルオロフェニル) S ⁺⁺ Ts	25
20	ジフェニル(p-ヒドロキシフェニル) S ⁺⁺ Ts	25
21	ジフェニル(p-ブロキシフェニル) S ⁺⁺ Ts	25

Ts : p-トルエンスルホネート、

O₃SCF₃ : トリフルオロメタンスルホネート

【0020】実施例22~29

実施例1のオーバーコート材料の溶液100重量部に対し下記表3に示す界面活性剤を0.1重量部添加して実

施例1と同様の方法でオーバーコート材料を評価した。 30 【0021】

表3にKrFエキシマレーザ露光による感度を示す。い

ずれの材料も均一に膜形成が可能であり、KrFエキシ*

*マレーザ露光では、0.3 μmライン&スペースバタンやホールバタンが解像し、垂直な側壁を持つバタンが形成できた。また、電子線描画では0.2 μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

表 3

実施例	界面活性剤	感度 mJ/cm ²
22	関東化学(株)製 トゥウェーン20	30
23	全 トゥウェーン40	35
24	全 トゥウェーン60	30
25	全 トゥウェーン80	25
26	全 トゥウェーン85	30
27	3M製 FC-430	30
28	全 FC-431	35
29	全 FC-170C	35

【0022】実施例30

化学增幅型レジストの上に下記組成のオーバーコート材料を3000 rpmで塗布したのち、実施例1と同様の

ポリアクリル酸

ピロガロール(ラジカル捕捉剤)

方法でオーバーコート材料を評価した。膜厚は0.07 μmであった。

8重量部

0.2重量部

9	
ビス (p-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフル	
オロメタンスルホネート	0. 08重量部
純 水	8. 9. 72重量部

ポリビニルアルコール

100°Cで1分間ブリベークしたのち、Krfエキシマレーザ露光による感度は25mJ/cm²であった。ボリビニルアルコールが添加されたため、ストリエーションが少なくなった。解像性については0.3μmライン&スペースバタンやホールバタンが解像し、垂直な側壁を持つバタンが形成できた。また、電子線描画あるいはX線露光では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0023】実施例31

実施例30におけるポリビニルアルコールに代えて、エチレングリコールを用いて、実施例30と同様の方法でオーバーコート材料の評価を行った。感度は実施例30と同様に25mJ/cm²であった。エチレングリコールが添加されたため、ストリエーションが少なくなった。解像性については0.3μmライン&スペースバタンやホールバタンが解像し、垂直な側壁を持つバタンが形成できた。また、電子線描画あるいはX線露光では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0024】実施例32及び33

実施例1のオーバーコート材料に用いたオニウム塩のビス (p-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートに代えて、トリフルオロメタンスルホン酸（実施例32）あるいはp-トルエンスルホン酸（実施例33）を用いて、実施例1と同様の方法でオーバーコート材料の評価を行った。感度は共に0.3μmライン&スペースバタンやホールバタンが解像し、垂直な側壁を持つバタンが形成できた。また、電子線描画あるいはX線露光では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

10

10

0. 08重量部

8. 9. 72重量部

2. 0重量部

一バーコート材料の評価を行った。解像性は共に0.3μmライン&スペースバタンやホールバタンが解像し、垂直な側壁を持つバタンが形成できた。また、電子線描画あるいはX線露光では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0025】実施例34及び35

実施例1のオーバーコート材料に用いたポリアクリル酸に代えて、ポリメタクリル酸（実施例34）あるいはアクリル酸とメタクリル酸の共重合体（1:1）（実施例35）を用いて、実施例1と同様の方法でオーバーコート材料の評価を行った。解像性は共に0.3μmライン&スペースバタンやホールバタンが解像し、垂直な側壁を持つバタンが形成できた。また、電子線描画あるいはX線露光では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0026】

【発明の効果】本発明により得られるオーバーコート材料は、化学增幅型レジストのタイムディレイの問題を無視できる特徴を有する。このとき、レジストの感度・解像性を低下させることがない。また、バタンがオーバーハング形状になりにくく、寸法制御性に優れている。これらより、特に電子線、X線や遠紫外線による微細加工に有用である。

20

20

フロントページの続き

(72)発明者 河合 義夫

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 石原 俊信

東京都千代田区大手町2丁目6番1号 信

越化学工業株式会社内